

Requested document:

[JP2001288267 click here to view the pdf document](#)

METHOD FOR MANUFACTURING HIGH PURITY SILICONE LADDER POLYMER

Patent Number:

Publication date: 2001-10-16

Inventor(s): YAMAMOTO SHIGEYUKI; YASUDA NAOKI; TAGUCHI MOTOHISA

Applicant(s): MITSUBISHI ELECTRIC CORP

Requested Patent: ☐ [JP2001288267](#)

Application Number: JP20000102716 20000404

Priority Number(s): JP20000102716 20000404

IPC Classification: C08G77/06; C08G77/24; H01L21/312; H01L21/316

EC Classification: [C08G77/04](#), [C08G77/06](#), [C08G77/34](#)

Equivalents: JP3679972B2, ☐ [US6399733](#)

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing in a simple way a high purity silicone ladder polymer proper for use as semiconductor surface protecting film, layer insulation film, or the like. **SOLUTION:** The polymer is manufactured by a method wherein an organosilane compound is dissolved into an organic solvent, a prepolymer obtained by hydrolysis in ultrapure water is cleaned as required in ultrapure water, and the prepolymer is dissolved into the organic solvent to be heated in the absence of catalysts.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-288267
(P2001-288267A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001.10.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)	
C 0 8 G	77/06	C 0 8 G	77/06	4 J 0 3 5
	77/24		77/24	5 F 0 5 8
H 0 1 L	21/312	H 0 1 L	21/312	C
	21/316		21/316	C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-102716 (P2000-102716)

(22) 出願日 平成12年4月4日 (2000.4.4)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 山本 茂之

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72) 発明者 保田 直紀

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度シリコーンラダーポリマーの製造方法

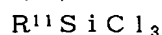
(57) 【要約】

【課題】 半導体の表面保護膜、層間絶縁膜などに好適に使用することができる高純度シリコーンラダーポリマーを簡易に製造する。

【解決手段】 オルガノシラン化合物を有機溶媒に溶解させて、超純水を用いて加水分解して得たプレポリマーを、必要に応じて超純水により洗浄したのち、有機溶媒に溶解させて、触媒の不存在下で加熱する。

【請求項6】 オルガノシラン化合物が、一般式

(3):



(R^{11} は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基である)で表わされるオルガノトリクロロシラン化合物である請求項4記載の高純度シリコンラダーポリマーの製造方法。

【請求項7】 さらに(d)得られた高純度シリコンラダーポリマーを粉末にし、貧溶媒と混合攪拌する工程を有する請求項1、2、3、4、5または6記載の高純度シリコンラダーポリマーの製造方法。

【請求項8】 さらに(d)得られた高純度シリコンラダーポリマーの有機溶媒溶液を不純物除去装置に通すことによって精製する工程を有する請求項1、2、3、4、5または6記載の高純度シリコンラダーポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高純度シリコンラダーポリマーの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、半導体などの保護膜、層間絶縁膜などとして好適に使用し得る高純度シリコンラダーポリマーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、シリコンラダーポリマーは、この分子構造に起因して耐熱性、電気絶縁性、耐薬品性に優れており、電子部品あるいは半導体装置などの保護膜、層間絶縁膜用材料として用いられている。このシリコンラダーポリマーの従来の製造方法は、文献(特開昭60-124943号公報)に提案されている。従来の製造方法では、まず有機溶媒溶液中でトリエトキシシランを加水分解し、そののち減圧下で重合させ、ジメチルクロロシランで末端を修飾し、有機溶媒で精製してシリコンラダーポリマーを得る。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記のような従来の製造方法によりシリコンラダーポリマーが得られたとしても、製造されたシリコンラダーポリマーには、多量の不純物や副生成物が含まれている。これは、末端修飾後の精製が不十分であったり、加水分解後の反応を35℃という高温で行うなど不純物や副生成物が除去されにくい条件で製造されたことによるものである。また製造されたシリコンラダーポリマーの分子量は10万以下にとどまり、厚膜形成は困難であった。

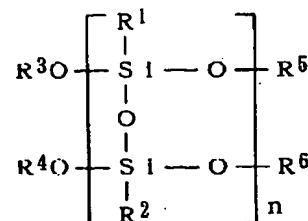
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、ナトリウム、

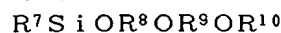
カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下であり、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下である一般式(1):

【0005】

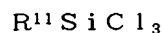
【化3】



【0006】(式中、 R^1 および R^2 は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基であって、同種でも異種でもよく、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、水素原子、低級アルキル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基であって、同種でも異種でもよく、 n は5~10000の自然数を示す)で表わされる高純度シリコンラダーポリマーの製造方法であって、(a)一種または二種以上のオルガノシラン化合物を有機溶媒に溶解させて、超純水を用いて加水分解してプレポリマーを得る工程、(b)得られたプレポリマーを超純水により洗浄する工程、および(c)洗浄したプレポリマーを有機溶媒に溶解させて、触媒の不存在下で加熱する工程を有することを特徴とする高純度シリコンラダーポリマーの製造方法(請求項1)、オルガノシラン化合物が、一般式(2):



(R^7 は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基であり、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、水素原子、低級アルキル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基であって、同種でも異種でもよい)で表わされるオルガノトリアルコキシシラン化合物である請求項1記載の高純度シリコンラダーポリマーの製造方法(請求項2)、オルガノシラン化合物が、一般式(3):



(R^{11} は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル

ル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、3-トリフルオロメチルプロピル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基としては、たとえば、トリフルオロビニル基、ペンタフルオロアリル基、ヘプタフルオロプロピニル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基としては、たとえば、4-フルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基などをあげることができる。

【0014】一般式(1)中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、水素原子、低級アルキル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基である。 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、同種でも異種でもよい。低級アルキル基としては、たとえば、炭素数が1~7のアルキル基、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルキル基としては、たとえば、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、3-トリフルオロメチルプロピル基などをあげることができる。

【0015】一般式(1)中、*n*は5~10000、好ましくは5~5000の自然数を示す。

【0016】一般式(1)で表わされるシリコンラダーポリマーは、プレポリマーを有機溶媒に溶解させて、触媒の不存在下で加熱することによって製造することができる。プレポリマーを超純水により洗浄したのち、有機溶媒に溶解させて、触媒の不存在下で加熱することによって製造することもできる。

【0017】プレポリマーは、たとえば、一般式(1)において*n*が5~600である構造を有することができる。

【0018】(a)工程：プレポリマーの製造
シリコンラダープレポリマーは、一種または二種以上のオルガノシラン化合物を有機溶媒に溶解して、超純水を用いて加水分解することによって製造することができる。加水分解は冷却下で行なうことが好ましい。シリコンラダープレポリマーは、たとえば、特開平6-56998号公報、特開平6-248083号公報、特開平8-245792号公報および特開平11-292971号公報などに記載の方法を用いて製造することができる。

【0019】オルガノシラン化合物としては、たとえば、一般式(2)： $R^7SiOR^8OR^9OR^{10}$ で表わされるオルガノトリアルコキシシラン化合物を用いることができる。一般式(2)中、 R^7 は、フッ素原子、水素

原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基である。

【0020】低級アルキル基としては、たとえば、炭素数が1~7のアルキル基、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基などをあげることができる。アルケニル基としては、たとえば、炭素数が2~5のアルケニル基、具体的には、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、1-エン-*n*-ヘキシル基、2-エン-*n*-ヘキシル基、3-エン-*n*-ヘキシル基、4-エン-*n*-ヘキシル基、2-フェニルビニル基、3-フェニルアリル基などをあげることができる。アリール基としては、たとえば、フェニル基などをあげることができる。

【0021】水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルキル基としては、たとえば、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、3-トリフルオロメチルプロピル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基としては、たとえば、トリフルオロビニル基、ペンタフルオロアリル基、ヘプタフルオロプロピニル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基としては、たとえば、4-フルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基などをあげることができる。

【0022】一般式(2)中、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、水素原子、低級アルキル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基である。 R^8 、 R^9 および R^{10} は、同種でも異種でもよい。

【0023】低級アルキル基としては、たとえば、炭素数が1~7のアルキル基、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルキル基としては、たとえば、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、3-トリフルオロメチルプロピル基などをあげることができる。

【0024】一般式(2)で表わされるオルガノトリアルコキシシラン化合物は、あらかじめ減圧下で窒素気流中で蒸留して精製したものをを用いることが好ましい。

【0025】一般式(2)で表わされるオルガノトリアルコキシシラン化合物としては、たとえば、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリプロポキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシラン、トリフルオロメチルトリアプロポキシシラン、3-トリフルオロメチルプロピルトリメトキシシラン、3-トリフルオロメチルプロピルトリエトキシシラン、3-トリフルオロメチルプロピルトリアプロポキシシラン、3-トリフルオロメチルフェニルトリメトキシシラン、3-トリフルオロメチルフェニルトリエトキシシラン、3-トリフルオロメチルフェニルトリアプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアプロポキシシラン、2-フェニルビニルトリメトキシシラン、2-フェニルビニルトリエトキシシラン、2-フェニルビニルトリアプロポキシシラン、3-フェニルアリルトリメトキシシラン、3-フェニルアリルトリエトキシシラン、3-フェニルアリルトリアプロポキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリアプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアプロポキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリアプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリアプロポキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリアプロポキシシランなどがあげられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0026】オルガノシラン化合物としては、たとえば、一般式(3)： $R^{11}SiCl_3$ で表わされるトリクロロシラン化合物を用いることができる。一般式(3)中、 R^{11} は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基を示す。

【0027】低級アルキル基としては、たとえば、炭素数が1~7のアルキル基、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基などをあげることができる。アルケニル基としては、たとえば、炭素数が2~5のアルケニル基、具体的には、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、1-エン-*n*-ヘキシル基、2-エン-*n*-ヘキシル基、3-エン-*n*-ヘキシル基、4-エン-*n*-ヘキシル基、2-フェニルビニル基、3-フェニルアリル基などをあげることができる。

アリール基としては、たとえば、フェニル基などをあげることができる。

【0028】水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルキル基としては、たとえば、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、3-トリフルオロメチルプロピル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基としては、たとえば、トリフルオロビニル基、ペンタフルオロアリル基、ヘプタフルオロプロピニル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基としては、たとえば、4-フルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基などをあげることができる。

【0029】一般式(3)で表わされるトリクロロシラン化合物はあらかじめ減圧下で窒素気流中で蒸留して精製したものをを用いることが好ましい。精製された一般式(3)で表わされるトリクロロシラン化合物は、空気中の湿気によって容易に加水分解して塩化水素を発生するので、湿気を含む空气中に曝さないようにして取り扱うことが好ましい。

【0030】一般式(3)で表わされるオルガノトリアルコキシシラン化合物としては、たとえば、フルオロトリクロロシラン、トリフルオロメチルトリクロロシラン、3-トリフルオロメチルプロピルトリクロロシラン、3-トリフルオロメチルフェニルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、2-フェニルビニルトリクロロシラン、3-フェニルアリルトリクロロシラン、トリメトキシシラン、トリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、*n*-プロピルトリクロロシランなどがあげられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0031】まず、オルガノシラン化合物を有機溶媒に溶解させる。オルガノシラン化合物を溶解させる有機溶媒としては、オルガノシラン化合物の加水分解物が溶解する非水系の有機溶媒を用いることができる。オルガノシラン化合物を溶解させる有機溶媒としては、たとえば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテルなどのエーテル、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコールなどをあげることができる。オルガノシラン化合物を溶解させる有機溶媒としては、電子工業用高純度薬品(ELグレード)が好ましい。有機溶媒は、1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0032】つぎに有機溶媒に溶解したオルガノシラン

化合物を超純水を用いて加水分解する。オルガノシラン化合物の加水分解は冷却下で行なうことが好ましい。加水分解は、たとえば $-30^{\circ}\text{C}\sim-40^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-20^{\circ}\text{C}\sim-30^{\circ}\text{C}$ とすることができる。加水分解の温度が低いと、滴下した超純水が凝固し、加水分解が有効に進行しない傾向があり、高いと、反応が不均一となり、得られた化合物は有機溶媒に不溶となる傾向がある。

【0033】オルガノシラン化合物の有機溶媒溶液に、超純水または塩化水素を含有する超純水を滴下することによって、オルガノシラン化合物を加水分解することができる。とくに一般式(2)で表わされる化合物を加水分解する際、有効である。超純水としては、不純物をできる限り除いた比抵抗が $16\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の純水を用いることができる。オルガノシラン化合物の加水分解に用いることができる塩化水素を含有する超純水としては、オルガノシラン化合物1モル部に対して0.01～0.23モル部の塩化水素(ELグレード)を含有する純水を用いることができる。超純水を滴下し終えた後は、加水分解反応を完結するために、さらに1～5時間攪拌を継続することが好ましい。

【0034】反応終了後は、反応液は有機溶媒層と水層の2層に分離する。たとえば、分液漏斗などを用いて下層の水層を除去することによって、プレポリマーを含む有機溶媒層を回収することができる。

【0035】プレポリマーは、有機溶媒に溶解した状態で回収することができ、また、溶媒を留去して液状または粉末として回収することができる。

【0036】(b)工程：プレポリマーの洗浄
回収された有機溶媒層(プレポリマー)は、必要に応じて超純水を用いて洗浄することができる。反応終了後、洗浄を行なう場合、本発明はかかる洗浄方法によって限定されるものではなく、公知の種々の方法を採用することができる。

【0037】たとえば、有機溶媒層100容量部に対して、たとえば50～1000容量部、好ましくは100～500容量部の超純水と混合し、攪拌または振とうしたのち、有機溶媒層(プレポリマー)を取り出す方法によってプレポリマーを洗浄することができる。この洗浄方法を採用する場合は、この洗浄の操作を3回以上繰り返して行なうことによって、プレポリマー中のナトリウムイオン、カリウムイオンをはじめ、多量に発生する塩素イオンを容易に取り除くことができる。これらの不純物が除去されるのは、得られるプレポリマーが梯子型構造を有するものであり、不純物が分子内に取り込まれにくいからであると考えられる。

【0038】(c)工程：プレポリマーの脱水縮合
プレポリマーを有機溶媒に溶解させて、加熱することによって、本発明のシリコンラダーポリマーを製造することができる。本発明では、従来技術で用いられていた触媒の不存在下で加熱することによって、シリコンラ

ダーポリマーを製造する。従来技術で用いられていた触媒としては、たとえば、求核試薬、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどの水酸化物などをあげることができる。

【0039】本発明者が実験したところ、従来の製造方法で合成したシリコンラダーポリマーで形成した薄膜を加熱すると白煙が生じる場合があったが、本発明の製造方法で合成したシリコンラダーポリマーで形成した薄膜は、加熱しても白煙を生じなかった。したがって、本発明によれば、半導体プロセスにおいて大幅な信頼性向上を期待することができる。

【0040】加水分解反応終了後、プレポリマーの洗浄(b)工程を行なわない場合は、水層を除去し、溶媒を留去したのち、さらに有機溶媒に溶解させて、加熱することができる。加水分解反応終了後、プレポリマーの洗浄(b)工程を行なう場合は、液状または粉末として回収したプレポリマーを有機溶媒に溶解させて、加熱することができる。プレポリマーを溶解させた有機溶媒は、たとえば、フッ素樹脂製攪拌棒、還流冷却器およびデーンスタークトラップを備えた石英ガラス製フラスコに移して、加熱することができる。

【0041】プレポリマーを溶解させる有機溶媒としては、たとえば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテルなどのエーテル、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコールなどがあげられる。プレポリマーを溶解させる有機溶媒としては、電子工業用高純度薬品(ELグレード)が好ましい。有機溶媒は1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0042】加熱温度は、 40°C 以上であればよく、 $40^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましく、 $50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ とすることがより好ましい。加熱温度が 40°C 未満であると脱水縮合反応が進行しない可能性があり、また、加熱温度が高いと反応が不均一となり、得られた化合物は有機溶媒に不溶となる傾向がある。

【0043】加熱時間は、0.5時間以上であればよく、長時間反応させてもあまり分子量が大きくなりすぎる立体規則性がくずれる可能性があるという点から、0.5～20時間であることが好ましく、1～10時間であることがより好ましい。0.5時間未満であると、同様に脱水縮合反応が進行しない可能性がある。かくして重合度(n)が5～10000である前記一般式(1)で示されるシリコンラダーポリマーが得られる。溶媒の種類および使用量ならびに縮合反応の温度および時間を適宜選択することによって得られるシリコンラダーポリマーの重合度(n)を調整することができる。

【0044】(d)工程：シリコンラダーポリマーの精製

シリコンラダーポリマーに微量ながら不純物が含有されている場合には以下の方法によって精製することができる。まず、シリコンラダーポリマーを固形物として回収できる場合はその固形物を乾燥させる。また、固形物として回収できないシリコンラダーポリマーは有機溶媒の一部もしくは全てを留去し、貧溶媒に徐々に滴下して固形物として析出させて分別し、その固形物を乾燥させる。

【0045】つぎに乳鉢などを用いて固形物を粉砕して粉末にする。粉砕装置としては、固形物を粉砕できるものであればとくに制限なく用いることができる。つぎに粉末にしたシリコンラダーポリマーを貧溶媒に添加して、攪拌する。そののち、固形物を回収し、乾燥させる。乳鉢などを用いて固形物を粉砕して貧溶媒に添加し、攪拌する操作を1回以上行なう。本操作の回数を多くすることによって純度を良好にすることができる。

【0046】また、シリコンラダーポリマーは、たとえば、不純物除去装置を用いる方法で精製することができる。一般式(1)で表わされるシリコンラダーポリマーが完全に有機溶媒に溶解している場合、その有機溶媒溶液を不純物除去装置に通すことによって、シリコンラダーポリマーを精製することができる。不純物除去装置としては、たとえばイオン交換体を用いることができる。本操作の回数を多くすることによって純度を良好にすることができる。そののち、有機溶媒を留去することによって、シリコンラダーポリマーを回収することができる。

【0047】また、シリコンラダープレポリマーの有機溶媒溶液中に、イオン交換体を混入させ、攪拌することによって不純物を除去してもよい。この工程は、中和後もしくは中和後有機溶媒溶液としたのち、または、加熱時もしくは加熱後行なうことができる。さらに、上記4工程のうち、どの工程を何回併用してもよい。

【0048】シリコンラダーポリマーを赤外分光法で分析すると、該ポリマーが梯子型構造を有することを示す $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の非対称伸縮振動に帰属される吸収ピークが 1135 cm^{-1} と 1045 cm^{-1} に観測される。得られるポリマーがシリコンラダーポリマーであることは、これらの吸収ピークによって確認することができる。

【0049】

【実施例】本発明の高純度シリコンラダーポリマーの製造方法を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0050】実施例1~4

(a)工程

表1に示すオルガノシラン化合物(種々のアルコキシシランおよびトリクロロシラン)を減圧窒素気流下で蒸留

した。オルガノシラン化合物およびE Lグレードの有機溶媒を表1に示す配合量で配合した溶液を滴下漏斗、温度計および攪拌棒を取り付けた2 Lの4つ口フラスコへ移して、表1に示す温度(加水分解温度)に冷却した。冷却および攪拌下で表1に示す量の超純水を徐々に滴下した。このときの発熱はあまり激しくなく、この滴下を0.5~2時間かけて行なった。滴下終了後、2時間攪拌を継続して、加水分解反応を完結させた。

【0051】(c)工程

得られたプレポリマー溶液を分液漏斗に移し、静置して2層に分離させた。下層の水層を除去して、プレポリマーを含む有機層を回収した。そののち、表1に示す有機溶媒にプレポリマーを溶解させて、加熱した。

【0052】(d)工程

所定の時間加熱した反応溶液を放冷後、有機溶媒を留去してポリマー成分含有量が表2に示す濃度となるように、精製したテトラヒドロフランを加え、十分に攪拌して溶液としたのち、10倍量の貧溶媒に滴下し、シリコンラダーポリマーの沈澱物を回収した。つぎに、乳鉢でシリコンラダーポリマーを粉末にし、貧溶媒に添加して、攪拌を行なった。そののち、シリコンラダーポリマーの固形物を回収した。この操作を2回繰り返してシリコンラダーポリマーを得た。

【0053】実施例5~8

(a)工程

表1に示すオルガノシラン化合物(種々のアルコキシシランおよびトリクロロシラン)を減圧窒素気流下で蒸留した。オルガノシラン化合物およびE Lグレードの有機溶媒を表1に示す配合量で配合した溶液を滴下漏斗、温度計および攪拌棒を取り付けた2 Lの4つ口フラスコへ移して、表1に示す温度(加水分解温度)に冷却した。冷却および攪拌下で表1に示す量の超純水を徐々に滴下した。このときの発熱はあまり激しくなく、この滴下を0.5~2時間かけて行なった。滴下終了後、2時間攪拌を継続し、加水分解反応を完結させた。

【0054】(c)工程

得られたプレポリマー溶液を分液漏斗に移し、静置して2層に分離させた。下層の水層を除去して、プレポリマーを含む有機層を回収した。そののち、表1に示す有機溶媒にプレポリマーを溶解させて、加熱した。

【0055】(d)工程

所定の時間加熱した反応溶液(シリコンラダーポリマーの有機溶媒溶液)を放冷後、イオン交換体に通した。この操作を2回繰り返してシリコンラダーポリマーを得た。

【0056】実施例9~12

2層に分離させたプレポリマー溶液の下層の水層を除去して回収したプレポリマーを含む有機層に該有機層と同等量の超純水を加えて振とうして洗浄する操作を5回繰り返したのち((b)工程)、表1に示す有機溶媒にプ

レポリマーを溶解させて、加熱したほかは実施例1～4と同様としてシリコンラダーポリマーを得た。

【0057】実施例13～16

2層に分離させたプレポリマー溶液の下層の水層を除去して回収したプレポリマーを含む有機層に該有機層と同体積の超純水を加えて振とうして洗浄する操作を5回繰

り返したのち((b) 工程)、表1に示す有機溶媒にプレポリマーを溶解させて、加熱したほかは実施例5～8と同様としてシリコンラダーポリマーを得た。

【0058】

【表1】

表 1

実施 例 番号	有機溶媒		オルガノシラン化合物			加水分解条件			加熱条件		
	種類	量 (ml)	種類(a)	種類(b)	量 (g) (a)/(b)	温度 (℃)	超純水 (ml)	塩化水素 モル比	有機溶媒の種類	温度 (℃)	時間 (時)
1	キシレン	950	フルオロトリエトキシシラン	トリエトキシシラン	30/70	-10	150	0.01	酢酸ブチル	112	5
2	メチルイソブチルケトン	1250	トリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	60/100	15	120	0.02	メチルイソブチルケトン	116	2
3	ベンゼン	1050	トリクロロシラン	フェニルトリクロロシラン	100/100	10	180	0	キシレン	130	3
4	メチルイソブチルケトン	800	ビニルトリクロロシラン	ビニルトリクロロシラン	75/75	0	160	0	メチルイソブチルケトン	116	5
5	メチルイソブチルケトン	800	メチルトリエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	85/85	20	180	0.08	メチルイソブチルケトン	116	10
6	ジエチルエーテル	1250	3-トリフルオロメチルプロピルトリエトキシシラン	フルオロトリエトキシシラン	120/60	-10	200	0.23	酢酸エチル	77	5
7	トルエン	800	ビニルトリクロロシラン	トリクロロシラン	100/30	0	150	0	メチルイソブチルケトン	116	8
8	キシレン	900	3-トリフルオロメチルフェニルトリクロロシラン	エチルトリクロロシラン	50/50	10	200	0	キシレン	130	8
9	トルエン	950	トリエトキシシラン		100/0	15	150	0.08	メチルイソブチルケトン	116	10
10	キシレン	1050	ビニルトリエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	75/75	10	140	0.1	キシレン	135	5
11	メチルイソブチルケトン	1200	メチルトリクロロシラン	ビニルトリクロロシラン	100/50	0	150	0	メチルイソブチルケトン	116	8
12	メチルイソブチルケトン	1250	ビニルトリクロロシラン	フェニルトリクロロシラン	50/50	-10	100	0	トルエン	110	8
13	メチルイソブチルケトン	900	メチルトリエトキシシラン	フルオロトリエトキシシラン	25/75	0	180	0.12	メチルイソブチルケトン	116	10
14	ジエチルエーテル	1000	3-トリフルオロメチルプロピルトリエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	100/100	-20	150	0.23	酢酸エチル	77	2
15	トルエン	900	メチルトリクロロシラン	トリクロロシラン	50/50	0	140	0	メチルイソブチルケトン	116	5
16	キシレン	800	ビニルトリクロロシラン	エチルトリクロロシラン	75/25	5	200	0	キシレン	135	5

【0059】＜同定＞実施例1～16で得られた各シリコンラダーポリマーの構造を赤外分光法(日本分光(株)製、品番: FT/IR-111型)で調べたところ、 1100 cm^{-1} 付近にシロキサン結合のダブルピークが見られた(ジャーナル オブ ポリマーサイエンス(1963年刊)、C-1巻、83ページ)ことから、これらのポリマーはいずれも一般式(1)で表わされる構造を有することが確認された。

【0060】＜評価＞実施例1～16で得られたシリコンラダーポリマーの重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(日本分光(株)製、品番: TRI-ROTAR)で測定し、ナトリウムイオン、カリウムイオン、鉄イオン、銅イオンおよび鉛イオンの各濃度を原子吸光分析装置(島津製作所(株)製、品番: IC-500)で、塩素イオン濃度をイオンクロマトグラフィー分析装置(横河北辰電機(株)製、品番: IC-500)で、放射性元素のウランおよびトリウム各濃度を分光蛍光光度計(日立製作所(株)製、品番: MPF-4)で分析した。

【0061】得られたシリコンラダーポリマーの重量平均分子量、ならびに、ナトリウム、カリウムおよび塩素の各含有量を表2に示す。得られたシリコンラダーポリマーの鉄、銅、鉛、マグネシウムおよびマンガンの各含有量は、いずれも0.8 ppm以下であり、ウランおよびトリウムの各含有量は、いずれも1 ppb以下であった。この結果より、得られたシリコンラダーポリマーが高純度であることがわかる。

【0062】得られた高純度シリコンラダーポリマーおよびアニソールに溶解させた高純度シリコンラダーポリマーを25℃にて保存したところ、1年以上粘度が一定であった。

【0063】得られた高純度シリコンラダーポリマーのアニソール溶液をSi基板に塗布し、熱硬化させたところ、ピンホールを生じることなく良好な膜が得られた。

【0064】

【表2】

表 2

実施例 番号	含有量(重量%)	重量平均分子量	不純物含有量(ppm)		
			Na	K	Cl
1	8	35000	0.95	0.85	0.85
2	10	25600	0.89	0.86	0.82
3	12	12900	0.68	0.79	0.91
4	10	50000	0.79	0.74	0.92
5	-	21000	0.84	0.76	0.79
6	-	31200	0.9	0.95	0.77
7	-	20000	0.81	0.92	0.74
8	-	9500	0.79	0.69	0.94
9	10	61200	0.75	0.77	0.85
10	11	53100	0.81	0.76	0.86
11	8	42500	0.88	0.82	0.79
12	10	10500	0.69	0.86	0.73
13	-	39600	0.91	0.89	0.78
14	-	12000	0.85	0.82	0.86
15	-	75100	0.84	0.81	0.84
16	-	20200	0.77	0.93	0.82

【0065】比較例1～4

表3に示す配合量および加水分解温度とするほかは、実施例1～16と同様にして、表3に示すオルガノシラン化合物（種々のトリアルコキシシラントリクロロシラン）の加水分解を行なった。比較例1および3では、加水分解温度が -50°C と低く、滴下した超純水は凝固し

て加水分解反応が進行せず、分子量がきわめて小さかった。また比較例2および4では、加水分解温度が 70°C と高く、また反応濃度が高かったため、反応途中でゲル化が起こった。

【0066】

【表3】

表 3

比較 例	有機溶媒		オルガノシラン化合物			加水分解条件		
	種 類	量 (ml)	種 類(a)	種 類(b)	量 (g) (a)/(b)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	超純水 (ml)	塩化水素 モル比
1	メチルイソブチルケトン	900	トリエトキシシラン	フルオロトリエトキシシラン	100/50	-55	200	0.15
2	キシレン	100	フルオロトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	100/100	70	180	0.1
3	メチルイソブチルケトン	850	メチルトリクロロシラン	トリクロロシラン	75/25	-55	220	0
4	ジエチルエーテル	150	ビニルトリクロロシラン	トリクロロシラン	100/50	70	180	0

【0067】

【発明の効果】本発明のシリコンラダーポリマーの製造方法（請求項1および4）によれば、きわめて高純度のシリコンラダーポリマーを容易に製造することができ、また、得られるシリコンラダーポリマーは粘度安定性において良好で、Si基板上に良好な膜を成膜することができることより、半導体の表面保護膜、層間絶縁膜などに好適に使用することができ、したがって半導体素子の信頼性向上に寄与することができる。

【0068】本発明のシリコンラダーポリマーの製造方法（請求項2、3、5および6）によれば、立体規則性の良好な高純度シリコンラダーポリマーを得ることができる。

【0069】本発明のシリコンラダーポリマーの製造方法（請求項7および8）によれば、とくにきわめて高純度のシリコンラダーポリマーを容易かつ簡易に製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 田口 元久
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

Fターム(参考) 4J035 BA12 CA01K CA132 CA162
EB02 LA03 LB20
5F058 AA03 AC03 AF04 AH02 AH03
BA06 BB07 BF46 BJ02 BJ03